

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 3.

Причины нелинейности поляризационных кривых в широком интервале перенапряжений

Безактивационный и безбарьерный разряд

Толщина реакционного слоя

Исправленные Маркусовские зависимости вместо Тафелевских

Нобелевская лекция Р.А.Маркуса:

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/marcus-lecture.pdf

Обзор (Р.А.Маркус, Н.Сутин)

Biochimica et Biophysica Acta 811 (1985) 265–322

Что теория замедленного разряда не умеет объяснить в эксперименте

$$i = nFkc_o \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right)$$

Как зависит скорость реакции от природы **электрода**, реагента и **растворителя**?

Фрумкинская поправка учитывает только электростатические факторы

Нелинейность исправленных тафелевских зависимостей в широком интервале E

$\alpha \neq \text{const}$?

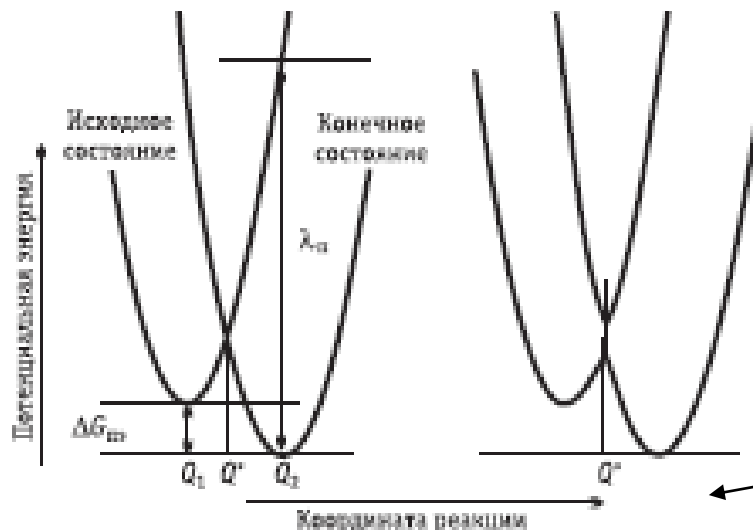
Возможные причины:

- процесс стадийный - слишком узок интервал потенциалов, в котором лимитирующей стадией является именно $O + e = R$ – тогда это **вне рамок применимости любой теории переноса электрона**
- лимитирующей стадией является именно $O + e = R$ – но в условиях эксперимента **нарушаются приближения теории замедленного разряда**

Принцип Франка-Кондона

Безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Время перехода электрона (порядка 10^{-15} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение (10^{-13} с).



Обобщенная координата –
-ориентация диполей
растворителя и длины связей
в переходном состоянии

Теория Маркуса (1956)

$$U_{н/к}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{н/к})^2 + U_{н/к}^0$$

Параболические термы начального/конечного состояний с одинаковой крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации, Q_1 и Q_2 – координаты минимумов U_H и U_K

$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0$ Свободная энергия переноса электрона

$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$ Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)

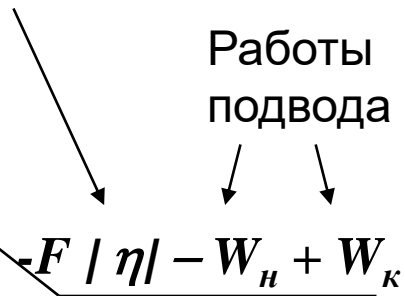
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Перенапряжение

Работы подвода



Дополнение к слайду 4 (вывод соотношения для энергии активации)

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$$

$$Q^* = \frac{\Delta G_{nэ}}{\hbar \omega (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} (Q_2 + Q_1)$$

$$\sqrt{\Delta G^\ddagger} = \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} \left[\frac{\Delta G_{nэ}}{\hbar \omega (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} (Q_2 - Q_1) \right] =$$

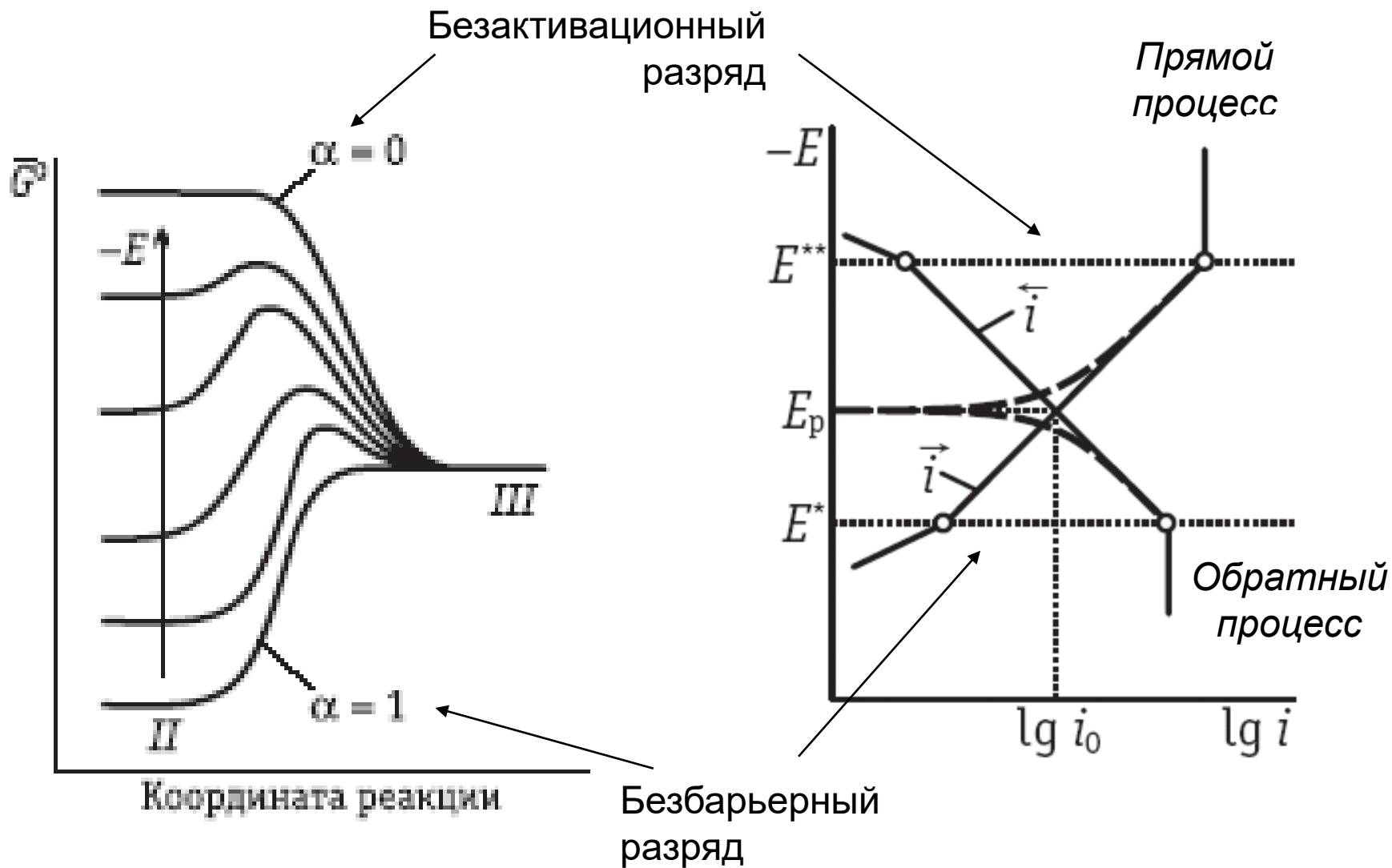
$$= \frac{\Delta G_{nэ}}{\sqrt{2 \hbar \omega} (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} (Q_2 - Q_1) =$$

$$= \frac{\Delta G_{nэ} + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2}{2 \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} (Q_2 - Q_1)} = \frac{\Delta G_{nэ} + \lambda}{2 \sqrt{\lambda}}$$

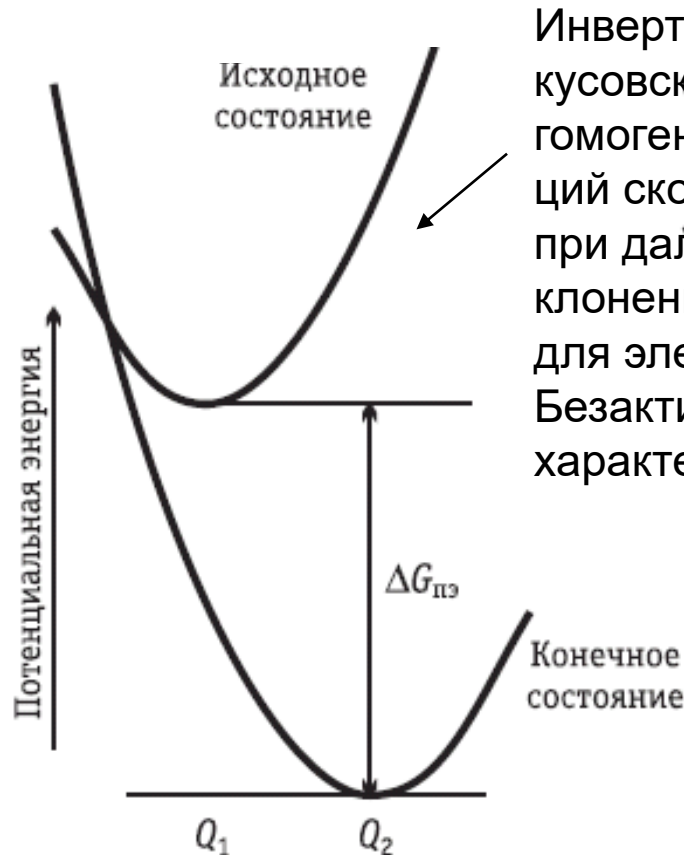
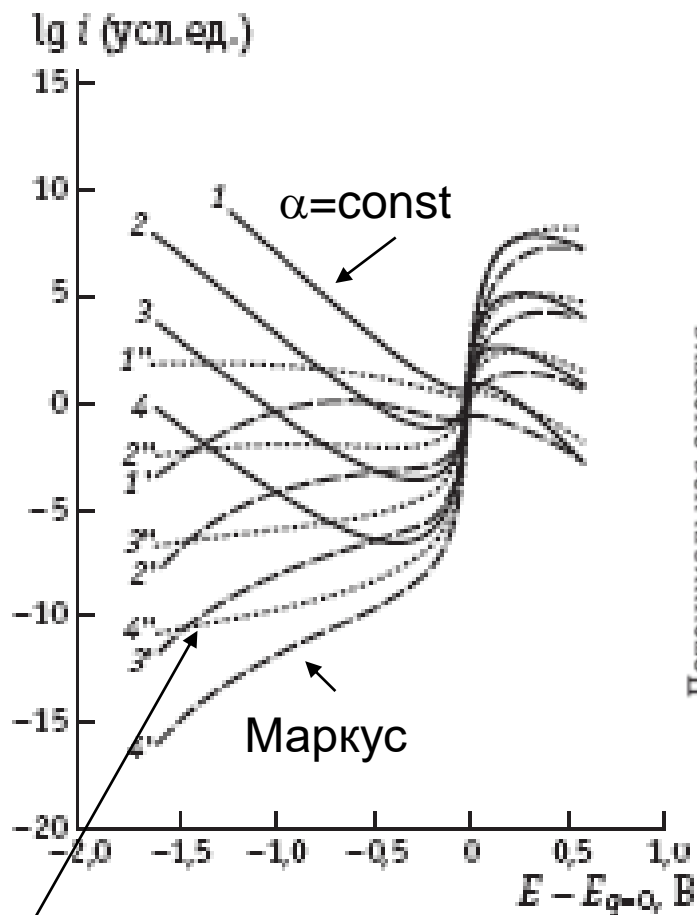
$$-F|\eta|$$

С увеличением $|\eta|$
энергия активации
снижается

Предельные значения α : 0 и 1



Процессы в окрестности безактивационной области



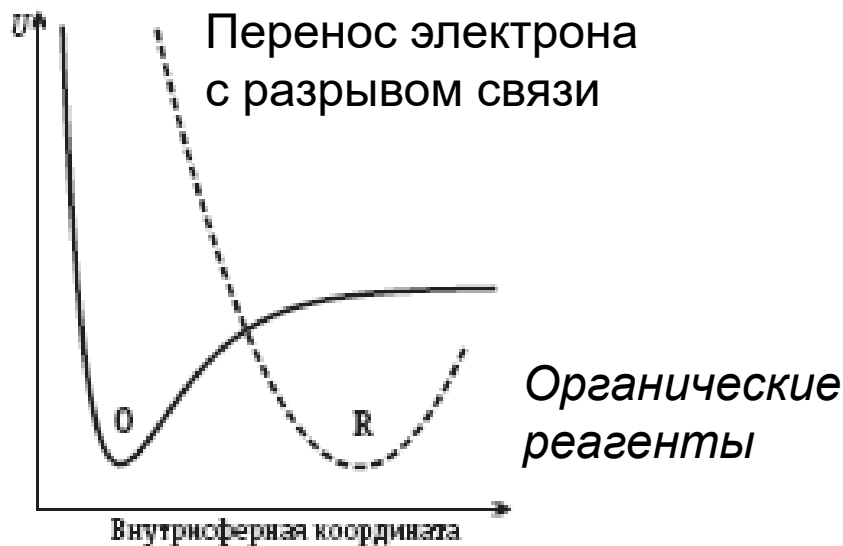
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

$$i = const \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{пэ} + \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda RT}\right) \rho(\varepsilon) \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon / RT)} d\varepsilon$$

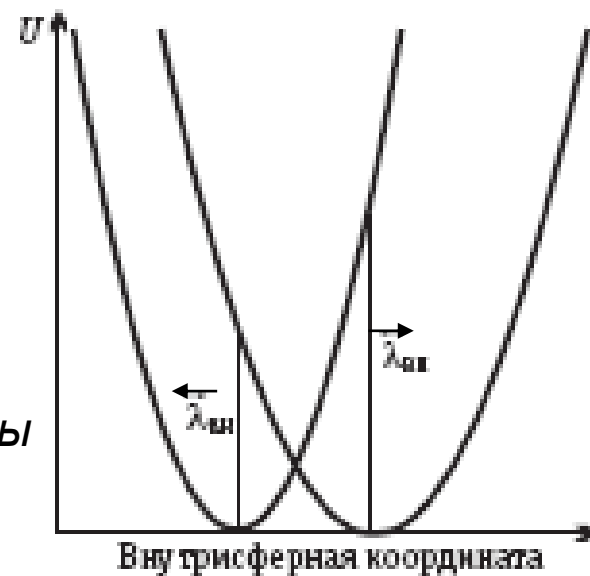
(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми

Особые случаи



Комплексы
Co(II/III)
Cr(II/III)



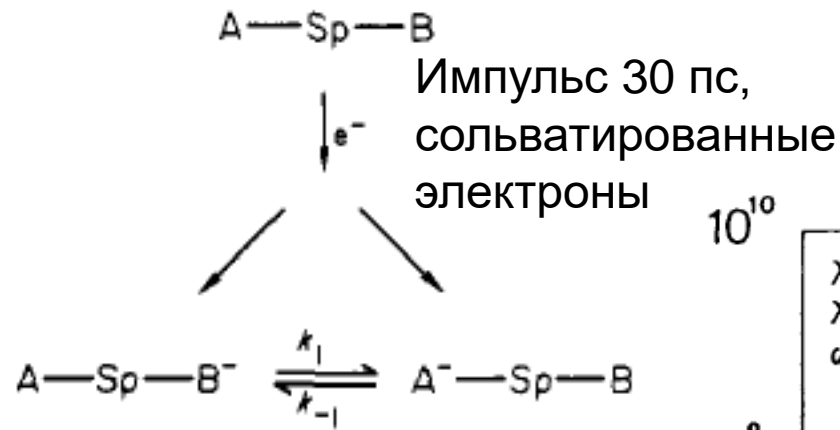
Асимметрия внутрисферной
реорганизации

Принципиальные проблемы

- Моделирование электронного перекрывания и расчет трансмиссионного коэффициента
- Моделирование адиабатических реакций с учетом реального диэлектрического спектра растворителя
- Моделирование реакционного слоя

Маркусовская инвертированная область

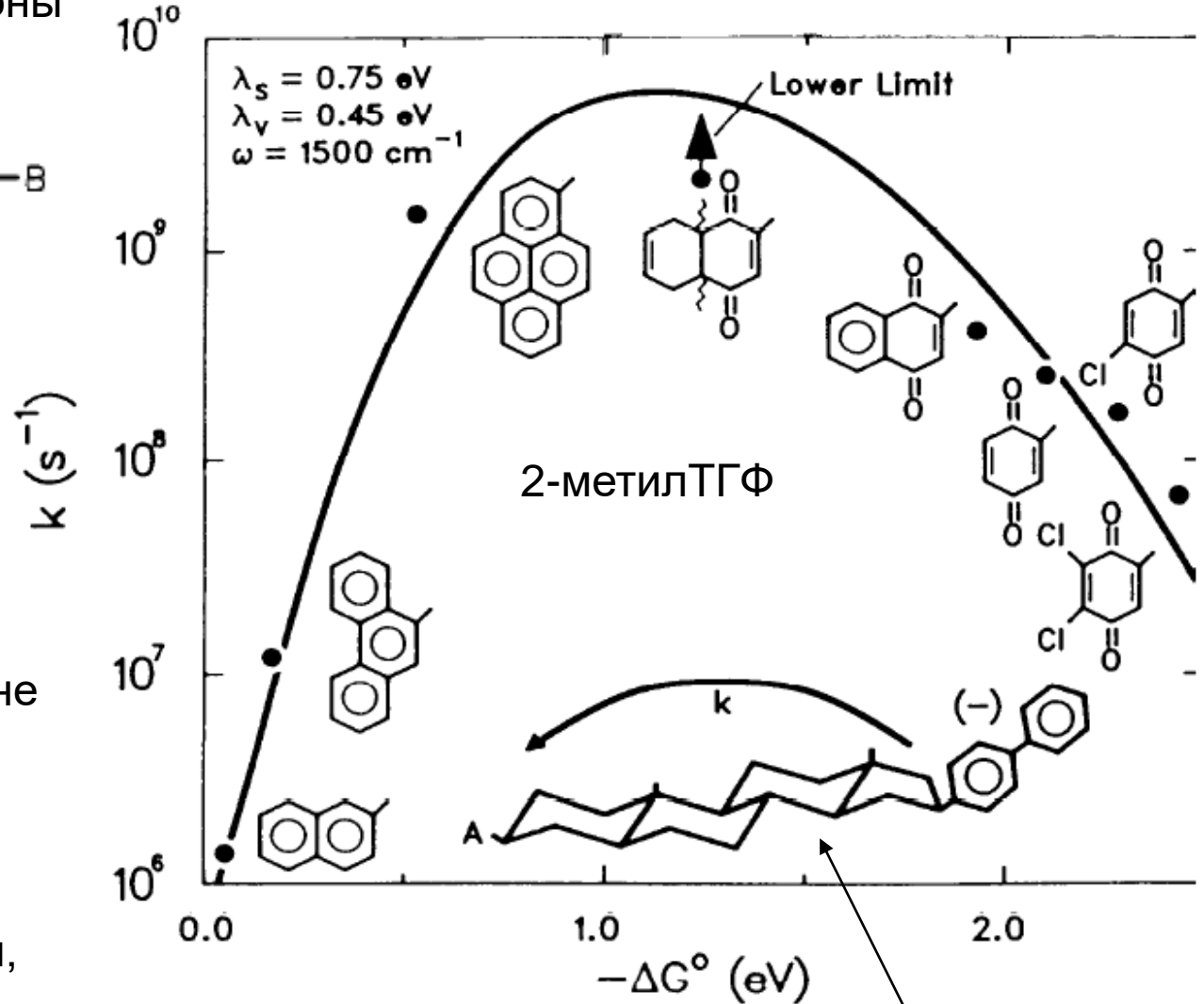
J.R.Miller et al, JACS 1984, 106, 3047



+ эксперименты с молекулами A-Sp и B-Sp

+ эксперименты в стеклах

+ эксперименты в октане



!! Прогноз подтвержден, хотя основан только на зависимости энергии активации от свободной энергии.

Из электрохимических данных

Андростановый спейсер (Sp), $\approx 10 \text{ \AA}$

Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$: перевод на язык теории замедленного разряда

Работы подвода реагента и отвода продукта: $\longrightarrow W_O = Fz_O \psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R \psi_1 + g_R$

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right) \quad \frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}} \quad \frac{4\lambda_{\text{п}}}{\text{---}}$$

Исчезли параметры α и k

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Появились параметры, требующие отдельных моделей для расчета

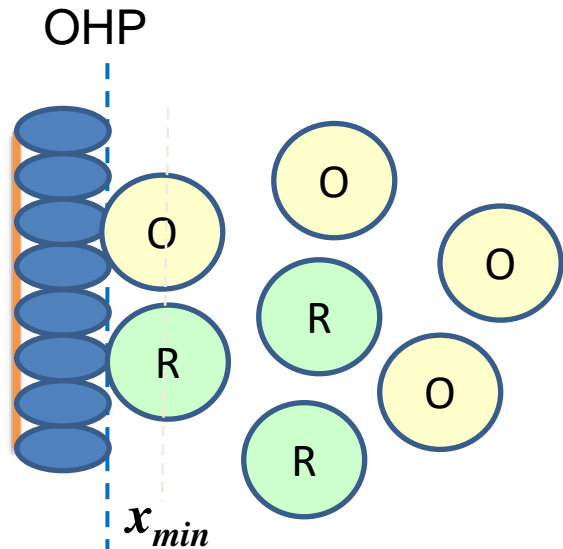
$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x \quad \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

Все обозначения см. в 9.7

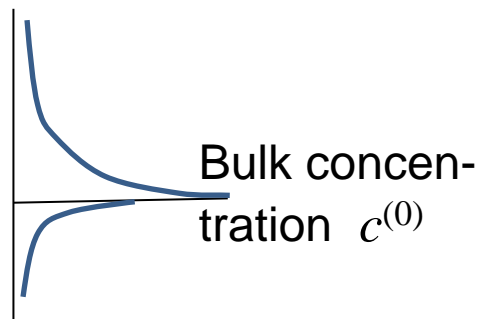
$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT} \right)^{1/2}$$

Толщина реакционного слоя δx

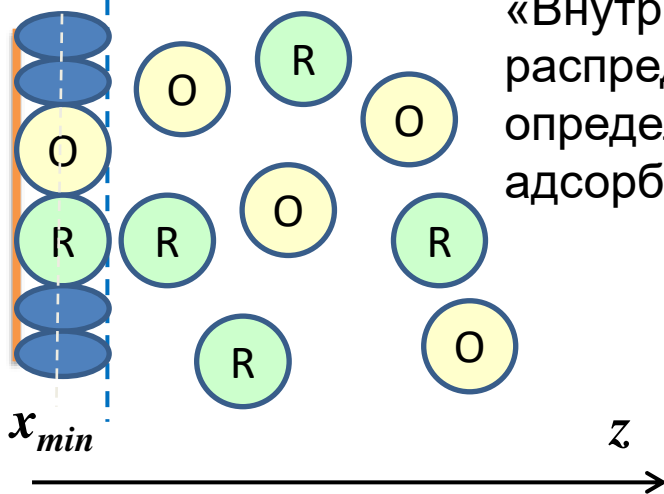
x_{min} для реакции $O + e = R$



«Внешнесферная» реакция: распределения концентраций реагентов и продуктов вдоль нормали к поверхности электрода определяются электростатикой



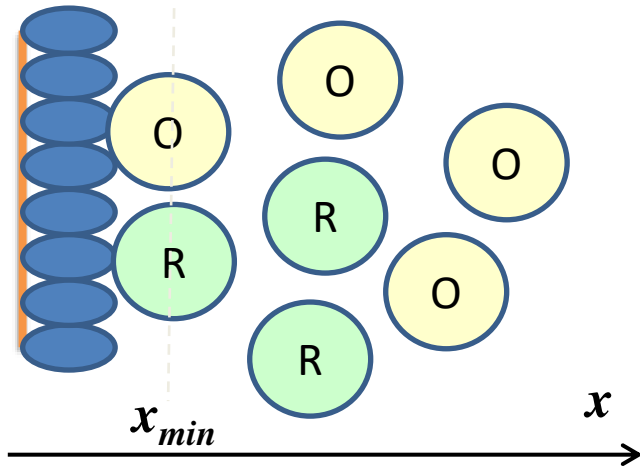
$$\delta x = \frac{\int_{x_{min}}^{\infty} i(x) dx}{i(x_{min})}$$



«Внутрисферная» реакция: распределение концентраций определяются специфической адсорбцией



Факторы, зависящие от расстояния:



$$\delta x = \frac{\int_{x_{min}}^{\infty} i(x) dx}{i(x_{min})}$$

$\kappa(x)$ всегда резко уменьшается

$$\kappa \sim \exp(-\beta x)$$

$i(x)$ снижается

β около 1 \AA^{-1}

$\lambda_s(x)$ всегда медленно увеличивается

$i(x)$ снижается

Специфическая адсорбция,

$W_o(x)$ и $W_R(x)$ электростатическое притяжение

$i(x)$ снижается

Электростатическое отталкивание

$i(x)$ растет

Исправленные маркусовские зависимости

$$i = \chi \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$\Delta G^\ddagger = w_o + \frac{(\lambda_R + \Delta G)^2}{4\lambda_R}$$

$$\Delta G = F\eta + w_r - w_o,$$

$$\sqrt{2.3RT(\log(\chi) - \log(i)) - Fz_o\psi_1} = \frac{F(\eta - \psi_1)}{2\sqrt{\lambda_R}} + \frac{\sqrt{\lambda_R}}{2}$$

